



TITLE:

DDT液剤中のp,p'-DDTの定量について(DDTの定量に関する研究,第2報)

AUTHOR(S):

浜田, 昌之; 高野, 武之助; 大野, 稔

CITATION:

浜田, 昌之 ...[et al]. DDT液剤中のp,p'-DDTの定量について(DDTの定量に関する研究,第2報). 防虫科学 1951, 16(1): 45-51

ISSUE DATE:

1951-03-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/156653>

RIGHT:

の初期に顯著で、分散の終期になるとよほど修正されて来る様である。此の様な偏りは分散距りについても同様に見られる。

V 総括

1) 2 化螟虫第2化期の幼虫は孵化すると、その大部分のものは卵の産み付けられていた莖にかたまつて喰い入り、その後およそ 20 日間他の莖に移動することなく、その莖の内で生活する。

2 化螟虫幼虫は孵化後 20 日目頃より、移動を開始し、30 日前後に最も盛んに移動する。幼虫の移動は 35 日頃に一時少くなるが其後再び盛んになり、50 日目以後は特に盛んに移動する様である。

2) 母莖より他の莖へ移動を始めるのは、自らの食害によつて莖の損壊すること及び幼虫自身の生育との二つが動機となる様である。しかし移動の終期に於ける盛んな移動は莖の損壊によるよりもむしろ稲の生育によつて多くの莖が食物として好適でなくなつてゆくことが、重要な原因である様に思われる。

3) 幼虫、被害莖、有虫莖の最終分布距離は、最大は全て 100cm、平均は各々 37.7, 33.9, 38.9cm であつて、有虫莖で一莖当りの幼虫数の多いものは母株近くに多く、虫の居ない被害莖も又母株近くに多い傾向がある。

4) 2 化螟虫幼虫は母株より四方へ放散的に分散して行くとは限らず、偏つた分散を示すことも多い。これは母莖が、母株内に生じた位置によつて定まり、それが中央に出来れば比較的対称的に、又母株の端に出来れば歪んだ分散の型を示すのではないかと考えられる。

5) 2 化螟虫幼虫の生存率は、特にその初期のものから、1 卵塊より孵化する幼虫数の多少、孵化期の稲の生育についての遅速によつて強く支配される様に思われ、そのために幼虫の各時期に於ける生存率を確定することが出来なかつたが、10 日目の 80% より 60 日目の 30% まで、ほぼ規則的に減少する様である。

Résumé

The present paper is based on the result of

observation concerning the dispersion of 2nd brood of the rice-borer *Chilo simplex* BUTLER in paddy-field. The results obtained are as follows:

(1) The greater part of newly hatched larvae from an egg mass bore into the mother stalk, on which the egg mass has been layed. In the duration of 20 days after the hatching of egg, the borers stay at the mother stalk.

Then the borer begin to disperse actively for about a period of 10 days. Between the 30th day and the 40th day after the egg hatching, however, the rate of dispersion becomes slow. But, thereafter it becomes rapid again.

(2) It seems, in earlier period of the dispersion, that the dispersion is due to the destruction of the infested stalk by feeding of the borer and also the growing of the stalk.

In the next stage of the dispersion, the dispersion may be caused by the fact that the stalk becomes unsuitable for the food of the borer according to maturing of the rice plant and is not caused by the destruction of the stalk.

(3) At the last stage of dispersion, the average distance of the dispersion of borer from the mother plant is 37.3cm, that of the infested stalk is 33.9cm and that of the stalk in which the borer presents is 38.9cm.

(4) Occasionally, the borer disperses asymmetrically from the mother plant. It seems that this asymmetrical dispersion is caused by the situation of mother stalk in the mother plant. When the mother stalk situates at comparatively central part of the mother plant, the dispersion of the larvae becomes comparatively symmetrical.

Determination of p,p'-DDT in DDT Spray (Studies on the Determination of DDT, II). Masayuki HAMADA, Takenosuke TAKANO, Minoru OHNO. (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University) Received Feb. 28, 1951. *Botyu-Kagaku* 16, 45, 1951 (With English Résumé p.50)

8. DDT 液剤中の p,p'-DDT の定量について (DDT の定量に関する研究, 第2報)

浜田昌之・高野武之助・大野稔 (京都大学化学研究所武居研究室) 26. 2. 28 受理

我々はさきに DDT 原末中の有効成分 p,p'-DDT の含有量を脱塩酸反応に依つて定量する方法を発表した。其後引續いて DDT 各種製剤中の p,p'-DDT

本研究を行ふに当り終始御懇切な御指導を賜つた武居教授に厚く御礼申上げる。尙本研究費は文部省科学研究費に依つた事を併記する。

の定量に本定量法を適用する方法を検討中であつたがこのうち DDT 粉剤の場合は單にソックスレー抽出器により全 DDT のエーテル抽出を行つた後本定量法を適用する事に依つて目的が達せられる。更に DDT 液剤(石油溶液)の場合について研究中であつたが nitromethane に依つて全 DDT を抽出した後本定量法を適用出来る事を知つた。

元來 DDT はその製造条件に依つて有効成分 p, p' -DDT の含有量が異り従つてその殺虫効果も異つて来るわけで全 DDT の含有量の定量のみでは不十分である。それ故 p, p' -DDT を定量するか又は生物試験を行ふ必要があるわけである。 p, p' -DDT の定量に関しては原末の場合については種々な方法が提案されて居り、我々も亦前報に示した様な比較的簡単な方法を発表したが、各種製剤の場合は可成り困難で La Clair が 2, 3 の製剤について提案して居る程度である²⁾。La Clair の提案した DDT 液剤中の p, p' -DDT の定量法は急速に攪拌しながら 25° で脱塩酸を行ふ方法であるが、尙十分な方法とは云ひ難い。我々は在來の方法と全く異り、先づ nitromethane を用ひて連続抽出器により石油中の全 DDT を抽出したのもち nitromethane を溜去し methanol で一定量としたのもち前報に示した方法を適用して p, p' -DDT の含有量を測定出来る事を知つた。

さきに nitromethane は partition chromatography の immobile solvent として使用され³⁾ n-hexane に極めて僅かしか溶解せず一般に石油系溶剤に対する溶解度が極めて低い。然も一方種々の有機化合物を可成りよく溶解する性質を有して居る。我々は nitromethane のこの性質に着目して DDT 液剤中から全 DDT の抽出を試みた所極めて有望な事を知つた。Fleck 等⁴⁾は各種の石油に対する p, p' -DDT 及び DDT 原末の 30°, 20°, 0° 等に於ける溶解度を測定して居るが nitromethane に対する溶解度に関する文献は全く見当たらないので先づ種々の温度に於ける nitromethane に対する p, p' -DDT 及び o, p' -DDT の溶解度を測定し(第1表)溶解度曲線を求めた所第1圖に示す様になつた。これに依り o, p' -DDT は p, p' -DDT の2倍前後の溶解度を示す事がわかり我々の用ひた連続抽出器の抽出作用の行はれる部分の温度は 55° 前後となるから可成りよく溶出されるものと考えられる。

一方 Fleck 等に依ると⁵⁾石油の存在がアルカリに依る脱塩酸作用を妨害すると云はれて居るが nitromethane の循環抽出に依つて受器中に溶入する石油は極めて少量であつてこの程度の石油ではその後に行ふ methanolic-KOH に依る脱塩酸作用に何等影響をも及ぼさない事を知つた。

次に nitromethane の抽出用溶剤として考慮せねばならぬ点は 1) 比重が 1 よりも大きい事 (1.130), 2) 沸点が 102° で可成り高い事である。前者は第2圖に示す様な適当な抽出装置を用ひる事に依つて軋決出来る。後者に関しては油浴を使用せねばならず又 DDT の熱に依る分解を考慮せねばならない。然し DDT は金属等の触媒作用がなければ 200° 附近の高温にならなければ分解は起らぬと云はれるから⁶⁾油浴 150° 以下で nitromethane を沸騰循環せしめても DDT の分解は全く起らぬものと考えてよい。

以上の様な事実から p, p' -DDT 5% 液剤について第2圖の様な連続抽出装置を用ひ nitromethane 蒸氣上昇部を充分保温しながら抽出時間を変えてその抽出状態を観察した所 140~145° で6時間以上行えば全部抽出される事がわかつた。 o, p' -DDT は p, p' -DDT よりも nitromethane に易溶であるから實際 DDT 原末を用ひて作られた 5% 液剤の場合上の抽出条件で十分である。

次に上述の条件又はこれに近い条件で p, p' -DDT と o, p' -DDT の純品混合に依る 5% DDT 液剤について抽出を行ひ前報で示した脱塩酸法に依り p, p' -DDT を定量した所極めて良好な結果を得た。

更に日本及び米国会社に於て製造せられた数種の DDT 原末の 5% 液剤を作つて nitromethane 抽出後脱塩酸法に依つて p, p' -DDT を定量した。一方各原末は直接前報で示した脱塩酸法に依り p, p' -DDT を定量し、これより求めた 5% 液剤中の p, p' -DDT 含量と比較した所極めて満足すべき結果を得本抽出法が極めて良好である事を示して居る。尙参考迄に厚生省公定法のデータも併記したがその値は p, p' -DDT の含有量と平行的でない事がわかる。

実 験

本実験に使用した試料は次の様なものである。

p, p' -DDT : mp 107.0~107.5° (uncor.)

o, p' -DDT : mp 73.5~74.0° (uncor.)

nitromethane: bp 98-102° (化研藥品工業製品)

石油 : 比重 0.805 (11°) で次の様な沸点組成を有す。

165~190°, 30.0%; 190~215°, 30.2%; 215~240°, 24.3%; 240~270°, 12.5%; 殘留物 2.0%

脱塩酸定量用試薬類は前報に示したものと全く同様である。

DDT 原末 : 日本及び米国会社の製品*

1. nitromethane に對する p, p' - 及び o, p' -DDT の溶解度

± 0.1° の範圍で調節しうる電氣恒温槽を用ひ 10°

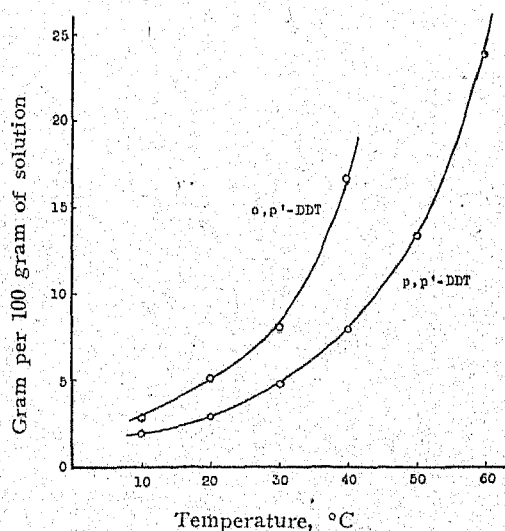
* これ等の原末を御分譲下さつた各社の御厚意に深謝致します。

毎に p, p' -DDT 及び o, p' -DDT の nitromethane 飽和溶液を作りこの中から適当量を秤量瓶にとつて秤量し溶媒を十分追つたのち残留溶質を秤量する。各温度について 2~3 回測定して得た結果の平均値は第 1 表の通りであり、これを溶解曲線として図示すれば第 1 図の様になる。

Table 1. Solubility of p, p' - and o, p' -DDT in Nitromethane
(Gram per 100 gram of solution)

temp., °C	p, p' -DDT	o, p' -DDT
10	1.90	2.84
20	2.84	5.10
30	4.75	8.08
40	7.96	16.68
50	13.33	—
60	23.85	—

Fig. 1. Solubility Curves of p, p' - and o, p' -DDT in Nitromethane.



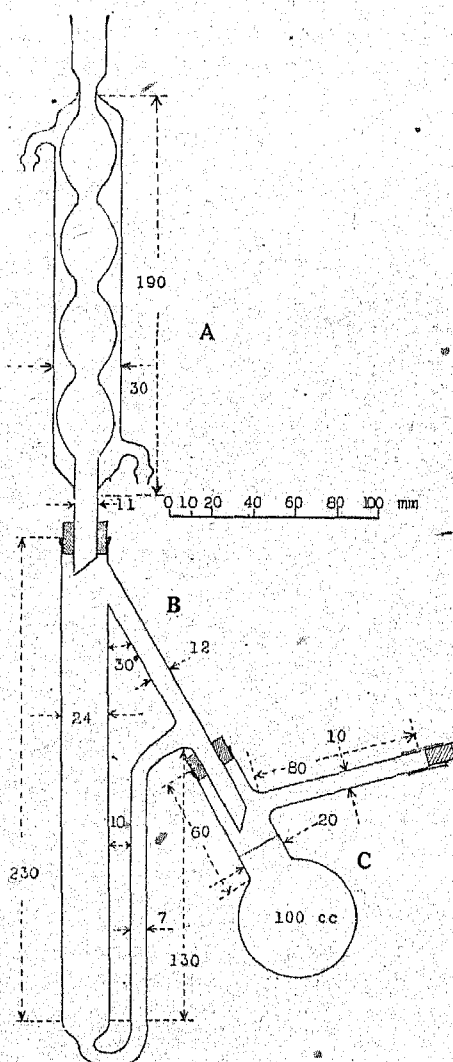
2. 石油の脱塩酸作用に及ぼす影響

アルカリに依る脱塩酸反応の際に石油がその作用を妨害すると云はれて居る。本定量法の場合石油は nitromethane に難溶であるが極く少量の石油の溶出は免れない。そこで p, p' -DDT 0.1 g. を methanol 18 cc に溶解せしめておきこの中に種々の量の石油を添加し以後前報に示した様な DDT 原未定量法の場合と全く同様な操作を施して p, p' -DDT を定量した。その結果上の条件の場合 0.4 cc 迄の石油は定量に何等の影響を及ぼさない事を知つた。実際本定量の場合は後に詳述する様に脱塩酸作用の際には 0.2 g. 以下の石油しか存在しないから何等影響はない。

Table 2. Influence of Kerosene on the Dehydrochlorination of p, p' -DDT (0.1g)

kerosene added, g	p, p' -DDT found, g
0	0.100
0.01	0.099
0.02	0.100
0.05	0.099
0.1	0.098
0.2	0.098
0.4	0.099
1.0	0.095
2.0	0.093

Fig. 2. Apparatus for Extraction



3. 抽出装置と測定方法

抽出装置として我々は第 2 図に示す様な硝子製の装

置を用いた。(A)は球形冷却器、(B)は抽出器、(C)は受器で側管付 100 cc メスフラスコでその側管は抽出の際はゴム管で閉じておく。

定量は要次の様に行ふ。(以下一応 5% DDT 液剤の場合について記述する)。先づ (B) に (C) を附しておいて約 40 cc の nitromethane を (B) に入れておき次に DDT 液剤 40 cc をビベットにて nitromethane の上部に加える。次に (A) を附して (C) を 140° 前後に加熱した油浴中に浸し (我々は ±1° の電気恒温油浴器を用いた)、nitromethane が沸騰循環し始めてから一定時間 (6~8 時間) 連続抽出を行ふ。この際 nitromethane 蒸気上昇部は充分保温する事が肝要である。

抽出が終れば (C) を油浴より上げて冷却後 (B) 中の液を全部 100 cc 分液漏斗に移し、下戸 (nitromethane 戸) を (C) 中に分取し更に 5~10 cc の nitromethane で (B) を洗滌后前の分液漏斗に移し石油を洗滌后 nitromethane 戸を (C) 中に分取する。次に (C) の側管のゴム蓋を外してリービッヒ冷却器に連結し、上の口には毛细管を附し、軽い減圧で油浴中で加熱し、浴温 120° 附近迄で nitromethane 全部を溜去する。残留物は一応秤量したのち methanol で稀釈して 100 cc とする。このものを十分振盪してその中からビベットで 5 cc 宛 200 cc 三角フラスコに取り (2~3 ケ) 更に夫々 13 cc の methanol を加えて栓とし 40° の恒温器に 20~40 分間入れ内容液を 40° に加温しておく。一方これも予め 40° に加温しておいた 1N methanolic-KOH 2 cc をビベットで素早く前記 methanol 溶液に加えてよく振りまぜ栓をし直に元の恒温器中に入れる。アルカリを加へ終つてから正確に 40 分間反応させたのち 62 cc の水と 5 cc の 2N HNO₃ の混液を加へて反応を中止し以後前報に示したと同様に Volhard 法に依つて遊離塩素を定量する。N/10 KSCN 又は NH₄ SCN 溶液の消費量を n cc とすれば前報に示した 2 式より 5% DDT 液剤 100 cc 中の p, p'-DDT の量 Xg は次の式から求められる。

$$X = \left\{ \frac{(5-n) \times 35.46 - 26.7}{73.3} \right\} \times 5 = \frac{(5-n) \times 177.3 - 133.5}{73.3}$$

4. 抽出時間の影響

本定量法に於ける抽出操作は温度を一定にすれば一定時間で全 DDT が抽出され、それ以上時間をかける必要なく却つて石油の溶出量を増加して誤差の原因となる。

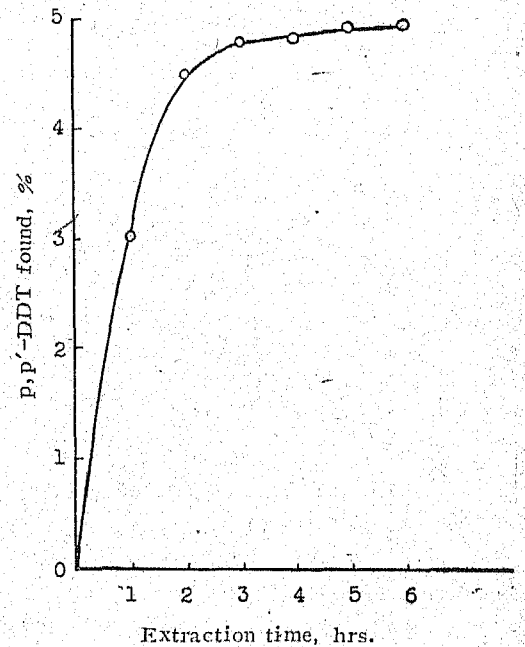
我々は p, p'-DDT の 5% 液剤について抽出時間を変えて p, p'-DDT の抽出量を定量した所、第 3 表

に示す様になり、大体 6 時間で全 p, p'-DDT の 98% 以上が抽出され、石油戸には殆ど残留しない事を知つた。この抽出時間と抽出量の関係を図示すれば第 3 図の様になる。以下一般の定量は 7 乃至 8 時間抽出操作を行ふ事とした。

Table 3. Influence of Time in Extraction (5 % p, p'-DDT spray)

time of extraction, hrs.	p, p'-DDT found, %	residual DDT in kerosene, %	kerosene dissolved into CH ₃ NO ₂ , %
1	3.04	1.40	2.9
2	4.50	0.19	5.6
3	4.79	0.07	6.1
4	4.82	0.05	7.3
5	4.90	0.04	7.2
6	4.90	0.01	7.0

Fig. 3. Relation between Extraction Time and p, p'-DDT Found (5% p, p'-DDT spray)



5. p, p'-DDT 及び o, p'-DDT 純品混合液剤の定量

DDT 原末中の最も主要な成分である p, p'-DDT 及び o, p'-DDT の純品を一定割合で混合した 4 種類の 5% DDT 液剤を調製し、之等のものについて前述の測定方法で p, p'-DDT の含有量を定量した所第 4 表に示す様な結果を得た。尙参考として厚生省公定の DDT 液剤定量法の値を併記した。又抽出後石油戸中に DDT が残存するか否かを知る爲に、石油戸 10 cc を取り N/10 methanolic-KOH 25cc を加へて 30 分間煮沸後稀硝酸で中和した後 Volhard 法

で遊離塩素を定量し残存 DDT 含有量を調べたが何れも殆ど存在しない事が判明した。

更に2,3問題となる点を考察して見よう。

(1) nitromethane に依る石油の溶出について。

Table 4. Determination of p,p'-DDT in 5% DDT Sprays Consisted of Pure p,p'- and o,p'-DDT

composition of sample		condition of extraction	p,p'-DDT found, %	residual DDT in kerosene, %	kerosene dissolved into CH ₃ NO ₂ , %	DDT by official method, %
p,p'-DDT, %	o,p'-DDT, %					
5.00	0	140± 2°, 9hrs.	5.01	0.02	7.9	4.83
4.50	0.50	140 ~ 45°, 8hrs.	4.39	0.01	7.7	4.64
4.00	1.00	140 ~ 45°, 8hrs.	3.96	0.01	8.1	4.53
3.50	1.50	140 ~ 45°, 8hrs.	3.46	0.02	7.5	4.47

6. 原末使用 5% 液剤の定量

更に実際の液剤について試験する爲め予め前報に示した方法で p,p'-DDT の含有量を定量した各社製造の DDT 原末 5g を石油に溶解せしめて 100 cc として 5% DDT 液剤を作り、このものの p,p'-DDT を先の第4項で示した定量方法で p,p'-DDT の含有量を定量した。本定量の結果は第5表に示す通りである。本表第2列は原末中の p,p'-DDT 含有量であつて第3列は夫々の原末を用ひて 5% DDT 液剤を作つた時第2列の値から計算して得た p,p'-DDT の理論上の含有量である。第5列は本定量法に依つて得られた p,p'-DDT の含有量である。更に第6列は抽出液石油 10 cc を N/10 methanolic-KOH 25cc と煮沸して得た残留 DDT の%である。第7列は受器の nitromethane 中に溶出した石油の%であり、第8列は夫々の 5% DDT 液剤の厚生省公定法に依る定量値である。

nitromethane の石油に対する溶解度は極めて小であるが、尙僅少な溶解乃至は機械的な移送に依つて受器中に少量の石油が溶出されて来る。この石油の量は blank test の場合 40 cc の石油より 2.34g (5.9%) であつたが、更に p,p'-DDT と o,p'-DDT の混合物及び各社原末使用の 5% 液剤定量の場合には第4,5表に示す様に 6.7% ~ 9.2% 即ち 40 cc の石油溶液から 2.7 ~ 3.7g の石油が溶出されて居る。脱塩酸反応の際には一回にその 20 分の 1 が存在するわけであるから(全体を 100 cc としてその中から 5 cc をとるから)その中には 0.1 ~ 0.2 g. の石油が混在するわけである。実験の部第2項で示した様にこの程度の石油では全部 methanol に溶解するは勿論 p,p'-DDT の定量に何等の影響をも及ぼさない。

(2) nitromethane に依る DDT の抽出について。

実験の部第4項から p,p'-DDT 5% 液剤の場合は 140 ~ 45°, 6 時間以上で完全に抽出される事を知つ

Table 5. Determination of p,p'-DDT in 5% Technical DDT Sprays

sample	p,p'-DDT in technical DDT, %	theoretical p,p'-DDT in 5% DDT spray, %	condition of extraction	p,p'-DDT found, %	residual DDT in kerosene, %	kerosene dissolved into CH ₃ NO ₂ , %	DDT by official method, %
A	72.01	3.60	135 ~ 40°, 8.5hrs.	3.61	0.02	7.0	4.87
B	82.31	4.12	135 ~ 40°, 8.5hrs.	3.98	0.04	6.7	4.76
C	76.39	3.82	135 ~ 40°, 8hrs.	3.82	0.02	7.2	4.75
D	80.35	4.02	135 ~ 40°, 8hrs.	3.90	+	7.8	4.77
E	83.51	4.18	135 ~ 40°, 8hrs.	4.35	0.01	8.0	4.74
F	71.06	3.55	140 ~ 45°, 8hrs.	3.61	0.02	7.6	4.54
G	72.51	3.63	140 ~ 45°, 8hrs.	3.57	0.02	7.4	4.42
H	71.30	3.57	140 ~ 45°, 7hrs.	3.69	0.03	7.0	4.60
I	83.66	4.19	140 ~ 45°, 7hrs.	4.19	0.03	8.6	4.81

考 察

以上の様にして 5% DDT 液剤の場合は可成り正確に p,p'-DDT が定量出来るわけであるが、他の濃度の場合も適当に操作を変える事に依つて本定量を適用出来る。

だが原末の場合主要共存物 o,p'-DDT は nitromethane に p,p'-DDT の 2 倍前後溶解し易く(実験の部、第1項)その他の共存物は極く少量であるから DDT 原末の場合もこの条件で十分と考えられる。尚抽出が余り長時間に過ぎると一部分解のおそれもあ

り又石油が更に受器中に溶出されて来るから望ましくない。尚抽出の際 nitromethane 蒸気上昇部を十分保温する事が抽出能率に可成り影響する。

3. 厚生省公定法と本定量法との比較。

我々の提案する定量法は p, p' -DDT と o, p' -DDT の純品混合物に依るる 5% DDT 液剤の場合は何れも正確に p, p' -DDT の含有量を定量でき、更に各社製造の DDT 原末に依つて 5% DDT 液剤を作つた場合は予め原末について前報に示した方法で定量して得た p, p' -DDT の % を 5% 液剤に換算して得た p, p' -DDT の含有量と実際に液剤より抽出定量して得た p, p' -DDT 含有量とは可成りよく一致して居る。又抽出済みの石油中には何れも殆ど DDT が残溜せず上述の条件で完全に抽出されて居る事がわかる。これに反し之等の液剤を厚生省公定法で定量した結果は有効成分 p, p' -DDT の含量を示さないばかりでなく定量値そのものも一定せず十分な定量法とは考へられない。

4. nitromethane の使用について。

nitromethane は我國に於ては高価な溶剤であるが沸点が割に高い爲に 1 回の抽出による損失は 5~10cc に過ぎず回収 nitromethane は 1 回精溜したのち繰返し使用出来る。

5. 抽出装置について。

抽出装置は更に小型のものが使用出来ると考へられ現在液剤 10cc 使用の小型全摺合抽出器を試用中でこれならば更に抽出時間を短縮出来ると思ふ。

6. 誤差範囲。

5% DDT 液剤の場合本定量法に依る誤差は慣れれば $\pm 0.15\%$ 以下にする事が出来る。

次に本定量法に於ける主な注意事項を摘記する。

1. 抽出装置全体を十分乾燥したものを用ひる事。
2. nitromethane 中に halogen を有しない事。
3. nitromethane 蒸気上昇部の保温に注意する事。
4. 試料採取の時に金属粉等が混入せぬ様にする事。
5. 温度は常に 150° 以上に上昇せぬ様にする事。
6. 脱塩酸反応の時の注意は前報²⁾に示した注意事項参照の事。

綜 括

DDT 液剤(我々は 5% のみを取扱つた)中の p, p' -DDT の定量法として石油中の全 DDT を nitromethane 用ひて $140\sim 145^\circ$ の油浴中で加熱し、6 時間以上を要して連続抽出したのち nitromethane を溜去し、これに methanol を加へて一定量としたのち DDT として 0.1g に相当するだけの試料をこの中よりとり出し前報に示した脱塩酸法を適用して p, p' -DDT を定量する。本法に依れば p, p' -DDT と o, p' -DDT

の純品混合による DDT 液剤、各社製造原末による DDT 液剤に適用して良好な結果を得た。

文 献

1. 高野, 浜田: 防虫科学 14, 26 (1949)
2. La Clair, J.B.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 18, 733 (1946)
3. Ramsey, L.L. and Patterson, W.L.: J. Assoc. Off. Agr. Chem. 29, 337~40 (1940)
4. Fleck, E.F. and Haller, H.L.: Ind. Eng. Chem. 38, 177 (1946)
5. Fleck, E.F. and Haller, H.L.: J. Am. Chem. Soc. 66, 2095 (1944)
6. Bulaban, I.E. and Sutcliffe, F.K.: Nature 155, 755 (1945)

Résumé

In our previous paper [this Journal 14, 26 (1949)], it has been reported that the content of p, p' -DDT in technical DDT is determined by the dehydrochlorination reaction in methanolic potassium hydroxide solution. In this paper a method is described for the determination of p, p' -DDT in DDT spray.

Several methods have been proposed for the determination of p, p' -DDT in technical DDT, but these methods are not applicable directly to DDT spray. La Clair has offered the method to determine the content of p, p' -DDT in DDT spray by rapid stirring during dehydrochlorination reaction, but this method is not sufficient.

Nitromethane is hardly soluble in kerosene, but can dissolve effectively various kinds of organic compounds. So the solubilities of p, p' -DDT and o, p' -DDT in nitromethane were measured at various temperatures (Table I and Fig. 1). From these results it was found that total DDT in DDT spray can be extracted in nitromethane.

The determination of p, p' -DDT in 5% DDT spray was performed under the following procedure, using the extractive apparatus as shown in Fig. 2. In Fig. 2, (A) is cooler, (B) is extractor, and (C) is receiver which has a side tube and is graduated to 100 cc. At first, the side tube is sealed and about 40 cc of nitromethane is placed in extractor and then 40 cc of 5% DDT spray is added on the nitromethane by pipet. The cooler is fixed and then

the receiver is heated in a oil bath at $140\sim 45^\circ$, and is kept at this temperature for about 7 to 8 hours. After this extraction, the solution in extractor is transferred to separating funnel and the nitromethane layer is separated to the receiver, and after washing the extractor and then kerosene layer in separating funnel with small amount of nitromethane (5~10 cc), this nitromethane is also added to the receiver. The side tube of receiver is opened, fixed to Liebig's cooler, and then nitromethane in receiver is distilled off sufficiently under reduced pressure. After weighing the residuum, it is diluted just to 10) cc with methanol. After shaking well this receiver, each 5 cc of this solution is transferred by pipet to Erlenmeyer's flask and diluted with 13 cc of methanol. Both this solution and 1 N methanolic potassium hydroxide solution are warmed at 40° in a thermostat. Then adding 2 cc of latter standard solution to former by means of pipet, the mixture is shaken well and replaced in the thermostat in which temperature is controlled at $40\pm 1^\circ$. After 40 minutes exactly, the reaction is stopped by the addition of mixture of 5 cc of 2 N nitric acid and 62 cc of distilled water. The content of free chlorine in this solution is titrated by Volhard procedure shown in previous paper.

In case of 5% DDT spray, per cent of p,p'-DDT is calculated from the following equation:

per cent of p,p'-DDT =

$$\left\{ \frac{(5-n) \times 35.46 - 26.7}{73.3} \right\} \times \frac{(5-n) \times 177.3 - 133.5}{73.3}$$

where n is cc of N/10 thiocyanate solution.

During extraction small amount of kerosene is transferred in receiver by nitromethane, but only 0.1 to 0.2g of kerosene is contained in each titrating flask, so such amount does not affect on the dehydrochlorination reaction as shown in Table 2. Relation between extraction rate and time of 5% p,p'-DDT spray at $140\sim 45^\circ$ is shown in table 3 and Fig. 3. So it is necessary to continue the extraction for more than 6 hours at this temperature.

Thus the contents of p,p'-DDT in 5% kerosene solution prepared by mixtures of pure p,p'-DDT and o,p'-DDT were determined under the above condition, and the results are shown in Table 4. Moreover, contents of p,p'-DDT in 5% DDT sprays prepared by several technical DDT were also determined by our procedure. In Table 5, the values of the second column are the contents of p,p'-DDT in technical DDT by the method of previous paper, and the theoretical contents of p,p'-DDT in 5% DDT sprays calculated from the values of the second column are shown in the third column. The results by the above procedure for these sprays are shown in the 5th column. The values of the 8th column are the data which were determined by the official method of Department of Welfare of Japan.

Above all experiments were performed by using 5% DDT sprays, but in case of various contents DDT sprays this procedure may be applicable with some modification.

綜 説

Mechanism of intoxication of Nicotine insecticides. I. Problems of insect toxicology, II. Seiroku SAKAI *Botyu Kagaku* 16:51, 1951

9. ニコチン剤の毒作用機構 I 昆虫毒物学の諸問題 II. 酒井 清 六

緒 論

ニコチン剤は除虫菊、デリス等の植物性起源殺虫剤と共に、新有機合成殺虫剤の出現に拘らず、農薬として重要な地位を占めている。ニコチンの代用薬はドイツの Schrader (73) によつて TEPP, HETP が

発見された。しかし、この TEPP 等の有機燐殺虫剤は優秀な代用薬であるが、人体及び高等動物に対する毒性、加水分解等の点で尚検討しなければならない問題が残っている。

煙草のアルカロイド中、農薬として主要なものは